

氏 名	芝 田 隼 次 しば た じゅん じ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 931 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	液状陽イオン交換剤による金属イオンの液-液溶媒抽出に関する基礎的研究

論文調査委員 (主 査) 教授 向 井 滋 教授 真 嶋 宏 教授 近 藤 良 夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は液状陽イオン交換剤による金属の抽出機構を明らかにすることを目的として行った研究の結果をまとめたもので、8章からなっている。

第2章では、Versatic Acid 911 による金属の抽出に関する基礎研究の第1段階として、Cu, Ni, Co および Mn の抽出平衡について、理論的にかつ実験的に検討し、有機相中に抽出される平衡抽出種の組成およびみかけの抽出平衡定数を決定することを試みている。

2つ以上の異なる組成の化学種が有機相中に抽出される場合には、その平衡抽出種の組成およびみかけの抽出平衡定数を決定することは従来かなり困難であったが、著者は curve-fitting 法を応用して実験の結果を整理することにより、平衡抽出種の組成およびみかけの抽出平衡定数を決定している。

また、curve-fitting 法を応用することにより得られたみかけの抽出平衡定数を用いて理論平衡分配比を算出し、実験値との比較を行った結果、両者はよく一致することを確認、得られた平衡抽出種の組成およびみかけの抽出平衡定数が正確度の高いものであることを確認している。

第3章では、水溶液の pH 値の変化による各種金属の抽出率の変化を調べ、平衡抽出率におよぼす pH の影響について詳細な検討を試みている。すなわち、Versatic Acid 911 および Di-(2-Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid (以下 D2EHPA と略記する) による抽出反応は、いずれも pH 依存性が大きく、pH 値の上昇により金属の抽出率は著しく増加することを明らかにしている。

また、金属の抽出率と抽出剤濃度および抽出剤の酸解離定数との関係を検討し、抽出剤濃度が高いほど、また抽出剤の酸解離定数が大きいほど、より低い pH の水溶液から抽出し得ることを確かめている。

第4章では、金属の抽出反応におよぼす水溶液中の硫酸イオンおよび塩素イオンの影響について検討している。すなわち、硫酸イオンあるいは塩素イオンの種々の濃度において各種金属の抽出実験を行い、硫酸イオンおよび塩素イオンは金属の抽出率に顕著な影響を与え、硫酸イオンあるいは塩素イオンの濃度の増加とともに、金属の抽出はより高い pH で行われるようになり、一定の pH 値においては、これらの陰

イオンの増加とともに、金属の抽出率は低下することを明らかにしている。さらに、これらの陰イオンの存在による抽出率の低下は、金属イオンと硫酸イオンあるいは塩素イオンとの間の錯体生成と密接な関係があり、両者の間に生成する錯体は有機相に抽出されないことに基づくものであることを考察し、これらの錯体の生成定数の値から抽出平衡におよぼす陰イオンの影響を定量的に予測できることを示している。

第5章では、金属の抽出反応におよぼすアンモニアの影響について検討している。すなわち、硝酸アンモニウム水溶液から金属の抽出実験を行い、D2EHPAによる金属の抽出においては、アンモニアの影響は認められないが、一方 Versatic Acid 911 による抽出反応においては、アンモニアの存在により金属の抽出は著しく抑制され、とくに水溶液の pH が高くなり、遊離アンモニアの生成、したがって金属アンミン錯体の生成が始まるのに十分な pH に近づくにつれて、アンモニアの影響が顕著になることを確かめている。

さらに、水溶液中で生成する金属アンミン錯体は有機相に抽出されないと仮定して導いた理論式に基づいて理論分配比を求め、この値と実験値とを比較し、Cu, Ni, Co および Zn については、両者はほぼ一致することを確認、この章で展開した理論式により、これらの金属の抽出反応におよぼすアンモニアの影響の程度を予測することが可能であることを考察している。

また、各 pH 値において、水溶液中に存在する金属アンミン錯体の平均配位数を算出し、これに関する考察から、D2EHPA による抽出 pH 領域では金属アンミン錯体は生成しないが、Versatic Acid 911 による抽出 pH 領域ではこれらの錯体の生成が顕著であることを指摘し、D2EHPA と Versatic Acid 911 とを抽出剤として用いる場合の金属抽出におよぼすアンモニアの影響の相違を説明している。

第6章では、金属の抽出反応におよぼす温度の影響について、平衡論的な検討を行っている。すなわち、Cu, Ni, Co および Mn について、温度を変えて抽出実験を行い、いずれの金属についても平衡分配比は抽出温度の上昇にしたがい増加することを確認している。また、有機相中の平衡抽出種の組成の温度による変化について検討し、Cu, Ni については、平衡抽出種の組成には変化は認められないが、Co については、25℃以下の温度では単量体および2量体として存在するが、40℃以上では2量体としてのみ存在することを確認している。

さらに、抽出反応のエンタルピー変化を求め、Cu, Ni および Co については、それぞれ 10.8, 14.5, 18.9 kcal/mol の値を与えている。また、50%抽出時の pH である $\text{pH}_{0.5}$ と絶対温度の逆数 $1/T$ との間には、 $\text{pH}_{0.5} = a + bT^{-1}$ (a , b はそれぞれ定数) の関係が成立することを明らかにしている。

第7章では、前章までにおいて得られた基礎研究の結果を基にして、マンガンノジュールの主たる構成元素である Fe(Ⅲ), Cu, Ni, Co, Mn を含む水溶液から、Cu, Ni および Co を分離回収することを目的として、向流多段抽出法により溶媒抽出を行った時の各抽出段における有機相および水相中の金属濃度の変化をバッチシミュレーション法を用いて検討し、それぞれの金属を分離回収するための系統図を確立するとともに、得られる分離成績を示している。

第8章は結論で、本研究の成果を総括して述べている。

論文審査の結果の要旨

金属イオンの溶媒抽出に関する研究は、分析化学、核燃料処理、希土類金属の精製の分野などで数多く行われて来た。しかしながら、従来、金属の抽出機構ならびに抽出平衡におよぼす種々の因子の影響を理論的かつ系統的に解明した研究は少なく、必ずしも統一的な見解が得られていないのが現状である。

この論文は、液状陽イオン交換剤による金属の抽出機構を、金属イオンの分配平衡に関する実験結果の理論的解析を基にして、解明するとともに、水溶液中の硫酸イオンおよびアンモニアなどの影響が、それらの錯体生成と密接な関係があることに着目し、それらの影響を定量的に表現した。さらに抽出平衡に顕著な影響を与える pH 依存性および温度依存性についても、詳細な検討を行っている。その主な成果を列挙すれば次のとおりである。

(1) 液状陽イオン交換剤 Versatic Acid 911 による Cu, Ni, Co, Mn の抽出平衡について検討し、有機相中に抽出される平衡抽出種の組成およびみかけの抽出平衡定数を決定するかなり一般的な解析法を示した。また、2 種類以上の異なる組成の平衡抽出種が有機相中に存在する場合にも、curve-fitting 法を応用して、それらの平衡抽出種の組成およびみかけの抽出平衡定数を精度よく決定することに成功している。

(2) 抽出平衡におよぼす pH の影響を検討し、液状陽イオン交換剤 Versatic Acid および D2EHPA による Cu, Ni, Co および Mn の抽出反応は、金属イオンと抽出剤の種類により、それぞれ固有の pH において選択的に進行し、pH 依存性が大きいことを確かめている。また、金属の平衡抽出率と抽出剤の濃度および抽出剤の酸解離定数との関係を検討し、抽出剤の濃度が高いほど、また抽出剤の酸解離定数の大きいほど、低い pH 値から抽出が開始されることを明らかにしている。

(3) 抽出平衡におよぼす硫酸イオンおよび塩素イオンの影響は、水相中で生成するこれらの陰イオンと金属イオンとの錯体形成に基づくものであると考え、金属の分配平衡を錯体生成を考慮した理論式によって定量的に示した。また、金属錯体の生成定数から、抽出反応におよぼす陰イオンの影響の程度を予測できることをも示している。

(4) 金属の抽出反応におよぼすアンモニアの影響を検討し、Versatic Acid 911 による抽出反応においては、アンモニアの存在により、金属の抽出率は著しく低下し、とくに水溶液の pH が高くなり、遊離アンモニアが生成されるにしたがい、アンモニアの影響は顕著になることを確かめている。さらに水相中で生成する金属アンミン錯体は有機相に抽出されないと仮定して導いた理論式から理論分配比を求め、これらを実験値と比較して、Cu, Ni, Co, Zn については両者が一致することを確認し、この式を用いて、これら金属の抽出反応におよぼすアンモニアの影響の程度を予測することが可能であることを示している。

(5) 抽出反応の平衡分配比および平衡抽出種の組成の抽出温度による影響について検討し、これらを明らかにするとともに、抽出反応のエンタルピー変化をも求めている。

(6) 以上の研究の結果を基にして、比重選鉱、浮選、磁選などの通常の選鉱法による分離精製が困難であるマンガノジュールの製錬に溶媒抽出法を適用することを確認し、向流多段抽出によって Cu, Ni, Co の分離が良好に行なわれることを確かめ、マンガノジュール浸出液から成分金属を分離回収するた

めの系統図を確立している。

以上を要するに、この論文は液状陽イオン交換剤による金属の抽出機構を解明するとともに、抽出平衡におよぼす諸因子の影響を明らかにし、金属の溶媒抽出の実操業に有力な知見を与えるもので、学術上、工業上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。